



31183
広瀬
(特許)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 5 1 6 9 7
Application Number:

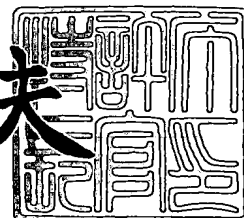
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 5 1 6 9 7]

出 願 人 京セラ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日


特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



62076 US

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 2 8 9 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000311831

【提出日】 平成15年 5月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01S 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区浄心 1 - 1 - 3 8 - 8 0 5

 【氏名】 赤崎 勇

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市名東区山の手 2 - 1 0 4 宝マンション
山の手 5 0 8

 【氏名】 天野 浩

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区梅が丘 4 丁目 2 1 6 - 2 0 3

 【氏名】 上山 智

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 3 号 京セラ株式
会社中央研究所内

 【氏名】 安田 隆則

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 3 号 京セラ株式
会社中央研究所内

 【氏名】 松田 敏哉

【特許出願人】

 【識別番号】 000006633

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

 【氏名又は名称】 京セラ株式会社

【先の出願に基づく優先権主張】**【出願番号】** 特願2002-158255**【出願日】** 平成14年 5月30日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 005337**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学式 XB_2 (但し、 X は Ti および Zr のうち少なくとも 1 種を含む) で表される二硼化物単結晶から成る基板の主面上に、少なくとも $AlGaN$ から成る半導体緩和層を介して、13 族元素を含む窒化物半導体層を成長させて成ることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 前記基板の主面の法線と (0001) 面の法線とのなす角度が 0° 以上 5° 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば発光ダイオード、レーザーダイオード、フォトディテクタ、トランジスタ、およびそれらに類する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

Ga を主成分とした窒化物半導体 (GaN 系半導体) は、青色光もしくは紫色光の発光ダイオードやレーザーダイオード、フォトディテクタなどの光素子用材料として利用されている。また、高周波・大電力に対応でき、高信頼性であることから、高性能な電子素子用材料としても注目されている。

【0003】

また、 GaN 系半導体を利用した発光ダイオードが知られている (例えば、特許文献 1 を参照)。このような発光ダイオードの構造の一例を図 2 に示す。サファイア基板 20 上には、 GaN バッファ層 21 が形成され、この GaN バッファ層 21 上に、 n 型半導体層の $n-GaN$ 層 22、 n 型半導体層の $n-AlGaInN$ クラッド層 23、 $InGaInN$ 発光層 24、 p 型半導体層の $p-AlGaInN$ クラッド層 25、および p 型半導体層の $p-GaN$ 層 26 が順次積層された多層構造の GaN 系半導体から成る成長層が形成されている。この成長層の一部において、 $p-GaN$ 層 26 から $n-GaN$ 層 22 の上部領域までがエッチング除去され、

n-GaN層22の一部が露出されている。この露出領域の上面にはn型電極28が形成され、最上層のp-GaN層26の上面にはp型電極27が形成されている。

【0004】

GaN系半導体の単結晶基板は製造が困難であるため、GaN系半導体を用いた半導体装置は別の材料の基板上に形成する必要がある。サファイアが基板として用いられるのが一般的であるが、サファイアの他にも例えばSi基板、ZnO基板、 $MgO \cdot Al_2O_3$ （スピネル）基板、SiC基板、およびGaAs基板などが試されている。

【0005】

サファイア基板上にGaN系半導体を成長させる場合、両者の格子不整合が問題となる。これらの格子定数の関係は以下に示す通りである。GaNは、サファイア基板のc面上ではa軸から 30° 回転させた方向に成長する。サファイアは格子定数 $a = 4.7580 \text{ \AA}$ であり、格子が 30° 回転したときの間隔値は、 $2.747 = 4.758 \times 1/1.732$ である（サファイアの単位格子におけるa軸長さを $1/1.732$ 倍した数値が基準となる）。一方、GaNは、格子定数 $a = 3.1860 \text{ \AA}$ である。

【0006】

サファイアを基準としたGaNの格子不整合率は $+15.98\%$ （ $=100 \times (3.1860 - 2.747) / 2.747$ ）となる。このように、サファイアの格子定数は、GaNの格子定数に対して著しく異なっている。このため、サファイア上に直接GaNを成長させても良質な結晶は得られない。また、他の異種材料基板についても同様に考えることができる。

【0007】

従来、成長層の結晶性を向上させるためには、予めサファイア基板の(0001)面上に非晶質または多結晶のAlN又はGaN系材料のバッファ層を形成し、このバッファ層上にGaN成長層を形成していた。バッファ層は、GaN成長層とサファイア基板との格子不整合を緩和させ、結晶性を向上させる役割をはたしている。

【0008】

さらに、レーザーダイオードやトランジスタなどのより良質な結晶が必要となる半導体装置の場合、単結晶基板上に一度 GaN 系半導体を成長させた後、単結晶基板を除去してから半導体装置を形成していた。これは別の材料の基板上に半導体装置を形成すると、1000℃以上の高温で結晶成長させた後の冷却過程で熱膨張率の差に起因する結晶欠陥が発生するからである。

【0009】

また、GaN 系半導体を成長させるとき、基板との格子不整合の影響を受けないように、SiO₂ 薄膜をパターンニングしたマスクを形成し、そのマスク上に横方向に GaN 系半導体を成長させることも行われている。

【0010】

しかし、サファイア基板 20 と GaN 層との格子不整合率が +15.98% と大きいため、AlN または GaN 系材料のバッファ層を介して成長させても、GaN 成長層は密度が $10^7 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の転位を含んでいた。また、サファイア基板を除去し、GaN 系結晶を横成長させたものでも $10^4 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ の転位を含んでいる。GaAs 基板上に GaAs を成長したときの転位密度が $10^2 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であることに比べると極めて転位が多い。

【0011】

GaN 成長層 10 の転位は、これから作製される半導体装置の性能を著しく制限するものであり、さらには十分にキャリアを発生させるために、半導体層中の添加元素の量を増加させる必要があった。これは、半導体装置の寿命、耐電圧、駆動電圧、消費電力（動作効率）、動作速度、漏洩電流などの特性を低下させるという問題があった。

【0012】

そこで化学式 XB_2 （但し、X は Ti および Zr のうち少なくとも 1 種を含む）で表される二硼化物単結晶基板上に窒化物半導体を成長させることが提案されている。

【0013】

【表 1】

	格子定数 [Å]
ZrB ₂	3.1696
TiB ₂	3.0303
Al ₂ O ₃	a ₁ =4.7580, a ₂ =2.747
GaN	3.186
AlN	3.1114
GaN	2.5502

【0014】

ここで、XB₂の結晶構造は、図3 (A), (B)に示すようなAlB₂構造と呼ばれる六方晶構造を有している。この構造は、図4 (A), (B)に示すGaNの結晶のウルツァイト構造と類似している。特に、TiまたはZrのXB₂結晶の(0001)面とGaN又はAlNとの結晶格子の整合関係は、表1に示すように、TiB₂とZrB₂は、GaNとAlNのいずれにも、格子定数の差が2%以下であり、極めて整合性の高い組み合わせといえる。このように、窒化物半導体は前記二硼化物単結晶基板と良好な格子整合関係を持って形成されるので、成長層中に格子欠陥が少なく、その窒化物膜の結晶性は極めて良好になる。

【0015】

【特許文献1】

特開平4-321280号公報

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記した二硼化物単結晶基板上に、窒化物半導体として例えばGaNを結晶成長させたとき、成長過程における成長温度の変化により、結晶成長したGaN結晶中に基板のBが拡散し、GaNと基板の界面に三元系の13族（旧IIIB族元素）を含む窒化物半導体GaBNが生じる。BNは表1に示すよう

に、Ga₂Nと比べ格子定数の不整合が約20%にもなる。このため、三元系窒化物半導体であるGaBNは、2%以下の三元系窒化物半導体のAlGa₂Nと異なり、Bの混晶割合が大きくなるに従って格子定数の差が著しく異なってくる。このため、前記のような二硼化物単結晶基板上に成長しても界面に格子欠陥が生じ、良質な結晶が得られない。

【0017】

そこで本発明は、以上の問題に鑑み提案されたものであり、格子欠陥が少なく良好な特性が期待できる優れた半導体装置を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明の半導体装置は、化学式XB₂（但し、XはTiおよびZrのうち少なくとも1種を含む）で表される二硼化物単結晶から成る基板の主面上に、少なくともAlGa₂Nから成る半導体緩和層を介して、13族（旧IIIB族）元素を含む窒化物半導体層を成長させて成ることを特徴とする。より好適には、前記窒化物半導体層が13族元素であるGa、Al、In、Bの1種以上を含み、さらに15族元素であるAsを含んでいてもよい。

【0019】

また、特に前記基板の主面の法線と（0001）面の法線とのなす角度が0°以上5°以下であることを特徴とする。より好適には前記角度が0°以上1.7°未満とする。最適には0°以上0.7°未満とする。

【0020】

また、前記二硼化物単結晶基板が、4～6族元素のCr、Hf、V、Ta、Nbのうち1種以上の不純物元素が5原子%以下の固溶体であることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態について図面に基づき詳細に説明する。

【0022】

本発明の二硼化物単結晶基板（化学式XB₂）は、（0001）面またはこの

面を任意な方向へ 0° 以上 5° 以下だけ傾斜させた面を主面として基板にするのが好ましく、基板上で成長させる窒化物半導体層の結晶性を良好にし、より特性の優れた半導体装置を得るためには、基板の主面の法線と (0001) 面の法線とのなす角度を 0° 以上 1.7° 未満とする。最適には 0° 以上 0.7° 未満とする。また、 (0001) 面以外に、 $(01-10)$ 面、 $(11-20)$ 面 $(01-12)$ 面なども成長主面として利用できる（なお、前記ミラー指数表記による「 -1 」「 -2 」の「 $-$ 」は反転（バー）記号を意味し、以降の記述も同様とする）。特に、 X が Ti 、および Zr である TiB_2 と ZrB_2 は、 $AlGaN$ のいずれにも、格子定数の差が 2% 以下であり、極めて整合性の高い組み合わせとなるが、少なくとも一方の元素が含まれていればよく、 Ti 、 Zr の双方の元素が含有されていてもよい。

【0023】

結晶成長には、分子線エピタキシー（MBE）法、有機金属エピタキシー（MOCVD）法、ハイドライド気相エピタキシー（HVPE）法、昇華法などが利用される。また、これらの成長方法を適宜に組み合わせることも可能である。例えば、初期のエピタキシー成長は、表面状態を制御して成長できるMBE法により成長し、必要となる厚い GaN 薄膜は、高速成長の可能なHVPE法を用いることができる。

【0024】

次に、バッファ層を形成した後、目的とする13族（旧IIIB族）元素を含む窒化物半導体を形成する。このとき窒化物半導体は $700\sim 900^{\circ}C$ の成長温度で結晶成長を行う。このとき前記二硼化物単結晶基板の含有主元素である B が、基板側からバッファ層の窒化物半導体に拡散する。

【0025】

本発明ではバッファ層として少なくとも $AlGaN$ から成る半導体緩和層を用いる。窒化物半導体において InN 、 GaN の原子間距離に対して、 AlN の原子間距離の方が小さい。従って AlN の方が InN 、 GaN 比べ結晶の結合が強く、二硼化物単結晶基板からの B の拡散は AlN の方が InN 、 GaN より拡散がしにくい。

【0026】

また表1に示すようにInNおよびInGaNは前記二硼化物単結晶基板に対して、格子定数の不整合が大きい。従ってこれらをバッファ層として前記基板に直接結晶成長を行うと格子欠陥などが発生するのに対し、AlGaInは前記二硼化物単結晶基板に対して格子定数の整合性がよい。

【0027】

また、特に前記13族元素を含む窒化物半導体は、Ga, Al, In, B, Asのうち1種以上を含む。そして、前記二硼化物単結晶は、4～6族（旧IVA～VIA族）元素であるCr, Hf, V, Ta, Nbのうち1種以上の不純物元素が5原子%以下の固溶体であることとする。これは、不純物元素が5原子%を超えると、表1に示した物性値や基板の比抵抗値が変動して好ましくないからである。しかし、Crの場合は5原子%以下であるならば、Crを含有させることは、窒化物半導体層の結晶粒の成長を抑制する効果が期待できるので、クラックの発生などがない良好な層を形成させる上で好ましい。

【0028】

かくして、本発明によれば、二硼化物単結晶基板の含有主元素であるBが拡散し、前記基板と窒化物半導体の界面にBを含む窒化物半導体を形成することなく、結晶欠陥の少ない良質な窒化物半導体、ひいては特性の優れた半導体装置を得ることができる。

【0029】

さらに、本発明を具体化したものとして図1に示す13族元素を含む窒化物半導体装置（発光ダイオード）について説明する。

【0030】

ZrB₂の(0001)面の基板10に、分子線エピタキシー(MBE)法を用いてGaIn層を成長させる。(0001)面方位のZrB₂単結晶基板上には、MBE法により半導体緩和層であるバッファ層11のAlGaIn、および目的とする窒化物半導体の結晶成長を行わせる。高真空中において、ZrB₂基板の温度を800℃まで昇温し、Al分子線、Ga分子線および高周波励起プラズマセルより供給される活性窒素を供給し結晶成長を開始させる。

【0031】

ここで、一導電型半導体コンタクト層12は例えばGaNからなる。一導電型半導体コンタクト層12は、シリコンなどの一導電型半導体不純物を $1 \times 10^{17} \sim 10^{19}$ atoms (原子) / cm^3 程度含有する。また、一導電型半導体層13は例えばAlGaNからなる。一導電型半導体層13はシリコンなどの一導電型半導体不純物を $1 \times 10^{16} \sim 10^{19}$ atoms / cm^3 程度含有する。

【0032】

発光層14はGaN, InGaNなどからなる。なお、発光層14を量子井戸構造、量子細線構造、量子ドット構造にしてもよい。

【0033】

逆導電型半導体層15はAlGaNなどからなり、Mg, Znなどの逆導電型にする不純物を $1 \times 10^{16} \sim 10^{19}$ atoms / cm^3 程度含有する。なお、この層にIn, P, As等の1種以上が少量含有されていても良い。

【0034】

逆導電型半導体コンタクト層16はZrB₂から成り、Mg, Znなどの逆導電型にする不純物を $1 \times 10^{19} \sim 10^{20}$ atoms / cm^3 程度含有する。

【0035】

一導電型電極18はAu, Al, Cr, Ti, Niの1種以上から成る。また、逆導電型電極17も同じくAu, Al, Cr, Ti, Niの1種以上から成る。

【0036】

かくして、この例によっても格子欠陥が少なく良好な特性が期待できる優れた半導体装置とすることができる。なお、半導体装置の層構成は図1のものに限定されるものではなく、例えば、基板の一主面上に窒化物半導体層を形成し、この窒化物半導体層上に一方電極を形成し、かつ基板の他主面上に他方電極を形成した構成であってもよい。

【0037】

次に、窒化物半導体層を好適に成長させるための基板の主面（最適な結晶面）を調べた結果について説明する。

【0038】

まず、オフ角（基板の主面の法線と（0001）面の法線とのなす角度）が異なる数種類の ZrB_2 単結晶基板を用意した。 ZrB_2 はアルカリ溶剤で表面を洗浄した。窒化物半導体を成長する前に基板を水素（ H_2 ）雰囲気（1気圧）中で、3分間昇温し、1150℃で1分間アニールを施した。

【0039】

その後、5分間降温し、半導体緩和層である $AlGaIn$ 層を成長させた。このときの成長温度は850℃、膜厚は20nmとした。また、使用した原料ガスはアンモニア（ NH_3 ）とトリメチルアルミニウム（TMA1）、トリメチルガリウム（TMGa）であり、供給量は NH_3 を0.07mol/min、TMA1を8μmol/min、TMGaを11μmol/minとし、キャリアガスとして H_2 を7slmの量で流した。 NH_3 はTMAを供給する1分前から供給した。

【0040】

次に1150℃まで昇温し、窒化物半導体層である GaN を約3μmの厚みに成長させた。使用した原料ガスは NH_3 とTMGaであり、TMGaを44μmol/min、 NH_3 を0.07mol/min供給した。また、キャリアガスとして H_2 を3slmの量で流した。

【0041】

成長後の GaN 膜表面を顕微鏡で観察すると図5に示すように表面に凹凸が多数みられるもの（表面状態B）と、図6に示すように、表面がなめらかな状態（表面状態A）のものがそれぞれ観察された。

【0042】

ZrB_2 単結晶基板のオフ角と成長した膜の表面状態との関係を図7に示す。ここでは基板表面の法線が〔0001〕結晶軸から〔10-10〕方向へのずれ角と、〔11-20〕方向へのずれ角と、それらずれ角の二乗和とをそれぞれ示す。ずれ角の二乗和が0.7°未満では全て表面状態Aで良好な表面状態であった。一方、ずれ角の二乗和が0.7°以上1.7°未満の間では、表面状態Aと表面状態Bの両方が観察された。これは成長実験での操作や装置状態のばらつきに起因すると考えられ、ばらつきを小さくすると表面状態Aが再現できると考えられる。

ずれ角の二乗和が 1.7° 以上ではほとんどが表面状態Bとなった。

【0043】

これらの結果から、13族元素を1種以上含む窒化物半導体層を好適な結晶状態で成長させ、ひいては発光効率等の特性の優れた半導体装置を得るためには、基板の主面の法線と(0001)面の法線とのなす角度が 0° 以上 1.7° 未満とすることがより望ましいこと、 0° 以上 0.7° 未満とすることが最適であること、および良質な窒化物半導体層を形成する場合に、基板の主面の結晶角に前記した許容範囲があることが判明した。

【0044】

なお、上述の例はZrB₂基板を用いてGaN成長層を形成したものであるが、TiB₂またはZrB₂とTiB₂の固溶体から形成した単結晶基板に、同様に、GaN成長層等の13族元素を含む窒化物半導体層を形成することも可能であり、本発明の要旨を逸脱しない範囲で適宜変更し実施が可能である。

【0045】

【発明の効果】

本発明によれば、化学式XB₂（但し、XはTiおよびZrのうち少なくとも1種を含む）で表される二硼化物単結晶から成る基板の主面上に、少なくともAlGaNから成る半導体緩和層を介して、13族元素を含む窒化物半導体層を成長させて成ることを特徴とする。また、特に基板の主面の法線と(0001)面の法線とのなす角度が 0° 以上 5° 以下であることを特徴とする。これにより、二硼化物単結晶基板の含有主元素であるBが拡散して、基板と窒化物半導体の界面にBを含む窒化物半導体を形成することなく、結晶欠陥の少ない良質な優れた窒化物半導体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の半導体装置を模式的に説明するための断面図である。

【図2】

従来の半導体装置を説明する断面図である。

【図3】

(A), (B) はそれぞれ XB_2 の結晶構造図である。

【図 4】

(A), (B) はそれぞれ GaN の結晶構造図である。

【図 5】

GaN 膜の表面状態 B を示す図である。

【図 6】

GaN 膜の表面状態 A を示す図である。

【図 7】

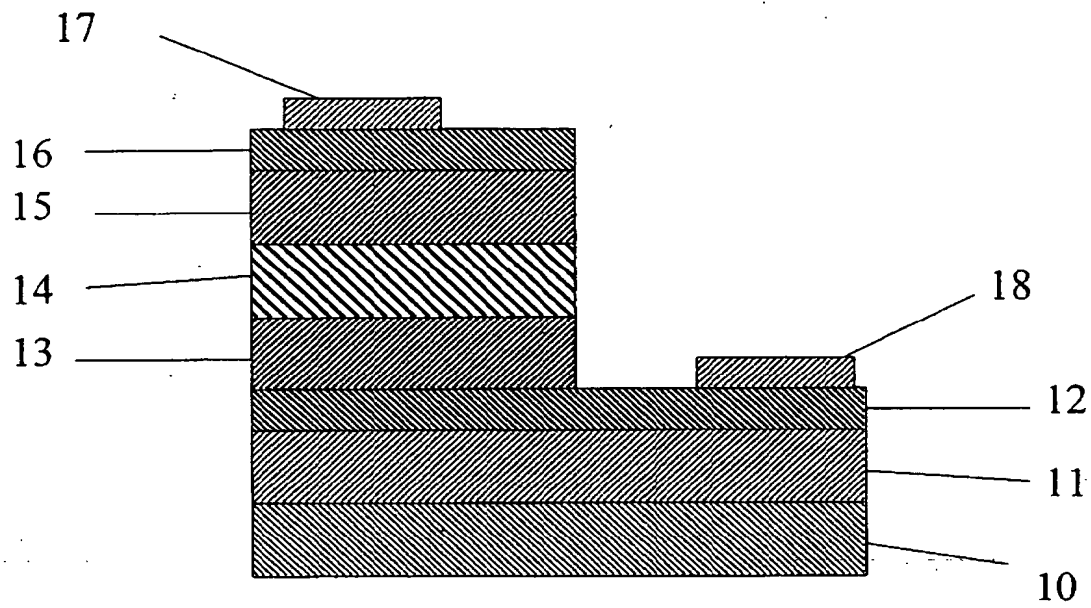
基板の主面の法線と (0001) 面の法線とのなす角度および表面状態の関係を
示すグラフである。

【符号の説明】

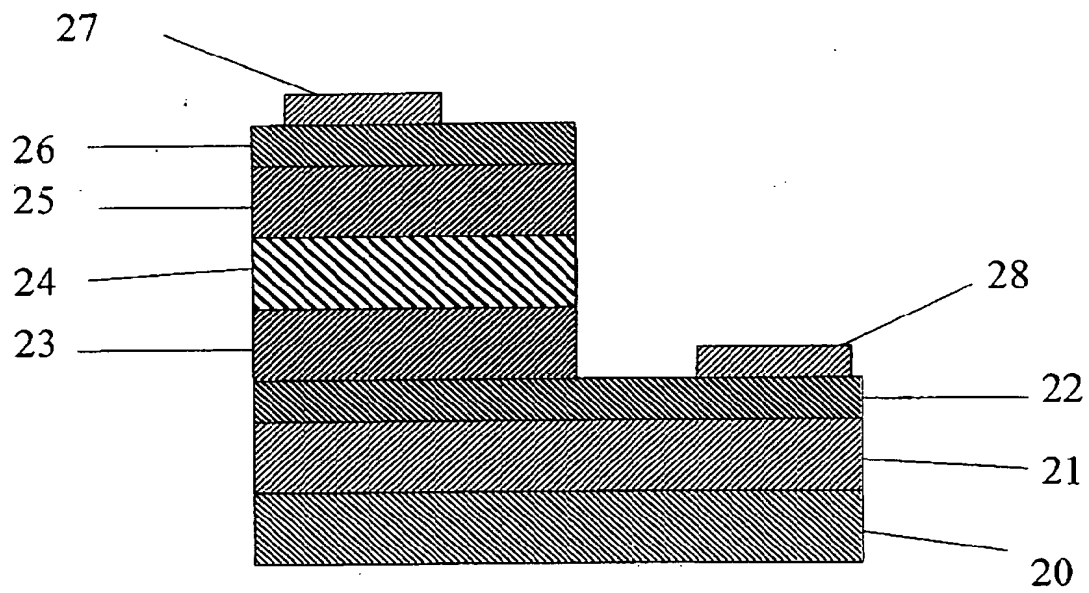
- 10：基板
- 11：バッファ層（半導体緩和層）
- 12：一導電型半導体コンタクト層
- 13：一導電型半導体層
- 14：発光層
- 15：逆導電型半導体層
- 16：逆導電型半導体コンタクト層
- 17：逆導電型電極
- 18：一導電型電極

【書類名】 図面

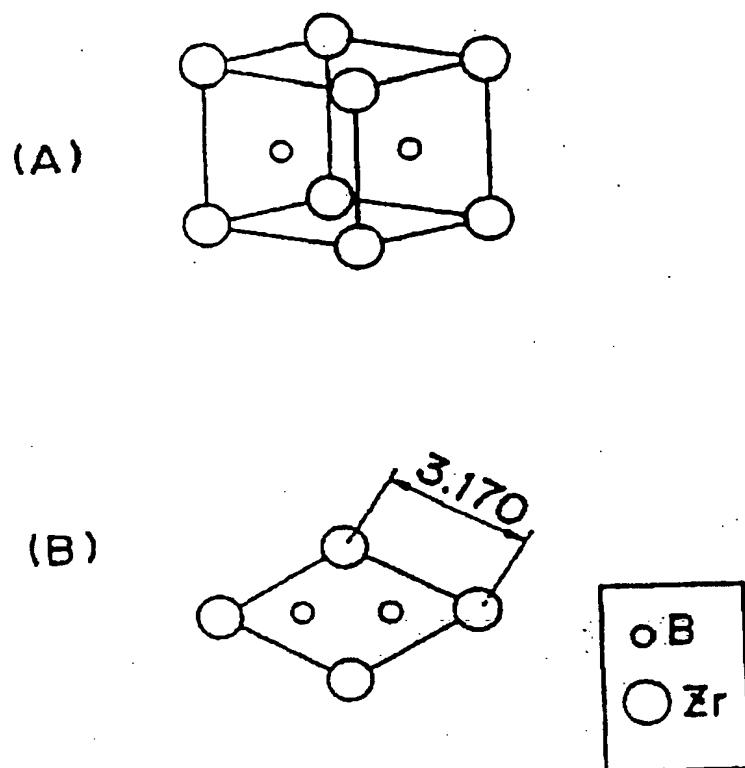
【図 1】



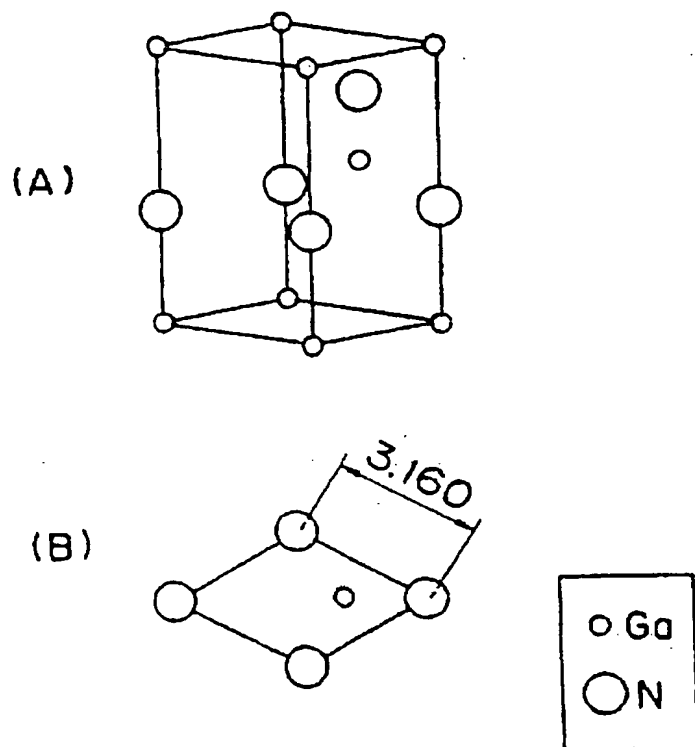
【図 2】



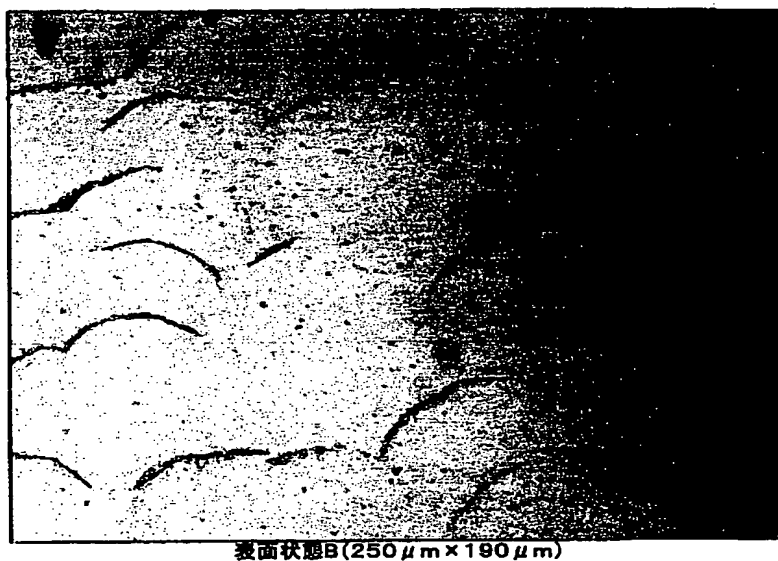
【図 3】



【図 4】

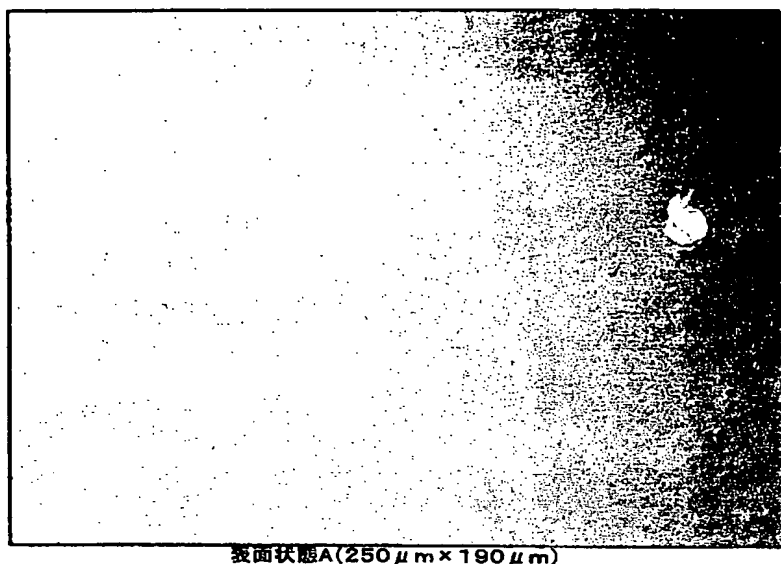


【図 5】

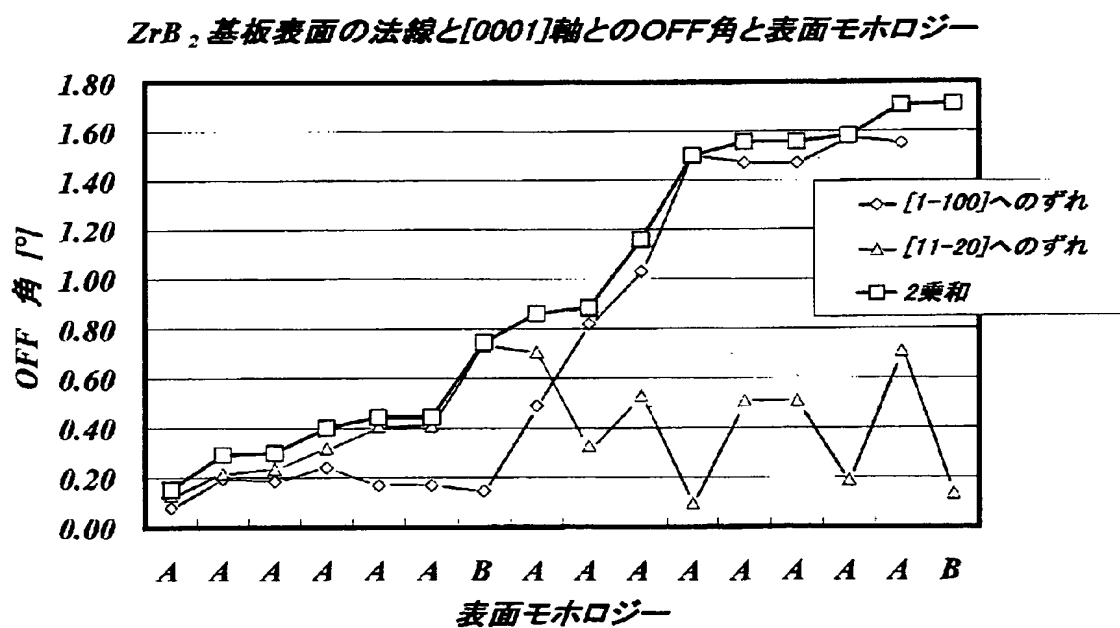


BEST AVAILABLE COPY

【図 6】



【図 7】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 格子欠陥が少なく良好な特性が期待できる優れた半導体装置を提供すること。

【解決手段】 化学式 XB_2 （但し、XはTi若しくはZrの少なくとも1種を含む）で表される二硼化物単結晶において、前記単結晶基板の主面上に少なくともAlGaInを含む窒化物半導体緩和層（バッファ層）を成長させた後に、II族窒化物半導体を成長させる半導体装置とする。

【選択図】 図1

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成15年 7月10日
【整理番号】 0000311831
【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003-151697

【補正をする者】

【識別番号】 000006633
【氏名又は名称】 京セラ株式会社
【代表者】 西口 泰夫

【発送番号】 055483

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 特許出願人
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【特許出願人】
【識別番号】 000006633
【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
【氏名又は名称】 京セラ株式会社
【代表者】 西口 泰夫
【プルーフの要否】 要

特願 2003-151697

(c)

出願人履歴情報

識別番号

[000006633]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

氏 名

京セラ株式会社

2. 変更年月日

1998年 8月21日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

氏 名

京セラ株式会社